

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

Reference (8)

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

BEST AVAILABLE COPY(11) Publication number: **55064551 A**(43) Date of publication of application: **15.05.80**

(51) Int. Cl.

**C07C 69/96
B01J 31/02
C07C 68/06**(21) Application number: **53136799**(22) Date of filing: **08.11.78**(71) Applicant: **NISSO YUKA KOGYO KK**(72) Inventor: **HIDA TAKASHI
KITAMURA SATOSHI
NIIZEKI JIRO****(54) PREPARATION OF DIALKYL CARBONATE****(57) Abstract:**

PURPOSE: To prepare the title compound, useful as a solvent of resins and paints, and an alkylating agent, etc., in high selectivity and yield, under mild conditions, by reacting an alkylene carbonate with an aliphatic alcohol in the presence of a phosphine compound as a catalyst.

CONSTITUTION: The title compound is prepared by

reacting (A) an alkylene carbonate (e.g. ethylene carbonate) with (B) pref. 1W20 moles, based on 1 mole of (A), of an aliphatic alcohol (pref. 1W10C alcohol such as methanol and benzyl alcohol), in the presence of (C) pref. 0.5W20wt%, based on the raw materials, of a phosphine compound (e.g. methyl phosphine), in the absence or presence of an inert solvent such as benzene, at 50W150°C.

COPYRIGHT: (C)1980,JPO&Japio

Reference (8)

⑬ 日本国特許庁 (JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭55-64551

⑨ Int. Cl.³

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 昭和55年(1980)5月15日

C 07 C 69/96

6347-4H

B 01 J 31/02

7059-4G

C 07 C 68/06

発明の数 1

審査請求 未請求

(全 4 頁)

④ ジアルキル炭酸エステルの製造方法

① 特 願 昭53-136799

② 出 願 昭53(1978)11月8日

③ 発 明 者 飛田俊

市原市辰巳台東3丁目14番地

④ 発 明 者 北村悟志

市原市辰巳台東3丁目14番地

⑤ 発 明 者 新聞次郎

千葉市作草部町641-6

⑥ 出 願 人 日曹油化工業株式会社

東京都中央区日本橋本町4丁目
1番地

⑦ 代 理 人 弁理士 伊藤晴之 外1名

明 細 書

1. 発明の名称

ジアルキル炭酸エステルの製造方法

2. 特許請求の範囲

(1) アルキレンカーボネートと脂肪族アルコールを反応させて、ジアルキル炭酸エステルを製造するにあたり、ホスフィン化合物を触媒として使用することを特徴とする、ジアルキル炭酸エステルの製造方法。

(2) ホスフィン化合物がトリアルキルホスフィンである特許請求の範囲第1項記載の製造方法。

(3) ホスフィン化合物がトリアルキルホスフィンである特許請求の範囲第1項記載の製造方法。

3. 発明の詳細な説明

ジアルキル炭酸エステルは樹脂、塗料等の各種溶剤又はアルキル化剤として有用な化合物であり、通常アルコールとホスゲンの反応により製造されるが、この方法によれば猛毒性のホスゲンを使用するための危険性及び多量の塩化水素の副生等の欠点を有しており工業的に懸念の多い方法であった。

又、上記の方法の欠点を改良する製造法として、工業的に大量にかつ経済的に製造されているアルキレンカーボネートとアルコールをエステル交換反応させて、ジアルキル炭酸エステルを製造するにあたり、触媒としてアルカリ金属の水酸化物、アルコキシド又は炭酸塩等を使用する方法(USP 3,642,858)、第3級脂肪族アミンを使用する方法(USP 4,062,884)等が提案されている。しかし、これらの方法は反応に要する温度が高かったり、脱炭酸反応による副生成物であるアルキレングリコールモノアルキルエーテルが生成したり、目的物質であるジアルキル

炭酸エステルが着色したりする等の欠点を有していた。

本発明者らは、これらの欠点のないアルキレンカーボネートとアルコールのエステル交換反応によるシアシル炭酸エステルの製造法について種々検討を加えた結果、ホスフィン化合物を触媒として用いた場合、適やかなる条件下で高反応速度でしかも炭酸エステルをほとんど、あるいは全く伴わずに高選択率、高収率でエステル交換反応を生起せしめることを見出し本発明を完成するに至ったものである。

本発明は触媒としてホスフィン化合物の存在下アルキレンカーボネートと脂肪族アルコールを加熱反応させることを特徴とする所望のシアシル炭酸エステルの製造方法である。

ここに用いられるアルキレンカーボネートとしては具体的にはエチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、1,2-ブチレンカーボネート、2,3-ブチレンカーボネートの如き低級アルキレン環状カーボネートであり、特にエチレ

特開昭55-64551(2)

ンカーボネート、プロピレンカーボネートが好ましい。

又、ここに使用される脂肪族アルコールは概ね炭素数1~10の範囲のものが好ましく具体例としては、メタノール、エタノール、ノルマルプロパノール、イソプロパノール、ノルマルブタノール、イソブタノール、第2級ブタノール、第3級ブタノールの如き低級脂肪族アルコール、ペンタノール、ヘキサノール、ヘプタノール、オクタノール、デカノール及びそれぞれの異性体の如き中級アルコール、ベンジルアルコール、2-フェニルエチルアルコール、3-フェニルプロピルアルコールの如き低級アルコールのフェニル置換体、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノ(ノルマル、イソ)プロピルエーテル、エチレングリコールモノ(ノルマル、イソ、第2級、第3級)ブチルエーテル、プロピレングリコールあるいは、1,4-ブタンジオールのモノメチルエーテル、

-3-

-4-

モノエチルエーテル、モノ(ノルマル、イソ)プロピルエーテル、モノ(ノルマル、イソ、第2級、第3級)ブチルエーテルの如き低級アルコールのアルコキシ置換体、ハロゲン元素が塩素、臭素、ヨウ素であるエチレンハロヒドリン、プロピレンハロヒドリン、ブチレンハロヒドリンの如き低級アルコールのハロゲン置換体などを例として挙げる事ができるが、特に好ましくは低級脂肪族アルコールを挙げる事ができる。

これら種々の脂肪族アルコールは所望するシアシル炭酸エステルのアルキル基に対応して採用されるべきものである。

又、本発明の触媒として用いられるホスフィン化合物は第1級、第2級及び第3級の各種ホスフィン化合物が挙げられ、具体的にはメチルホスフィン、エチルホスフィン、(ノルマル、イソ)プロピルホスフィン、(ノルマル、イソ、第2級、第3級)ブチルホスフィン、アミルホスフィン、オクタールホスフィン、デシルホス

フィン、ドデシルホスフィン及びそれらの異性体、フェニルホスフィン、トリルホスフィン、ナフチルホスフィン、キシリルホスフィン等各種の $\text{R}^1\text{R}^2\text{R}^3\text{P}$ アルキル第1級ホスフィン又はアリール第1級ホスフィン、又はこれらアルキル基又はアリール基がハロゲン元素(但しハロゲン元素は塩素、臭素又はヨウ素である)、アルコキシ又はアリール基等で置換されたアルキル基又はアリール基である各種の第1級ホスフィン化合物、ジメチルホスフィン、ジエチルホスフィン、ジプロピルホスフィン、ジブチルホスフィン、ジアミルホスフィン、ジオクタールホスフィン、ジドデシルホスフィン、ジメチルエチルホスフィン、メチル・プロピルホスフィン、エチル・ブチルホスフィン、メチル・オクタールホスフィン、メチル・ドデシルホスフィン、ジフェニルホスフィン、ジトリルホスフィン、メチル・フェニルホスフィン、エチル・フェニルホスフィン、メチル・トリルホスフィン、フェニルトリルホスフィン、及びそれらの異性体の如き各種の第2級

-5-

-6-

ホスフィン又はこれらアルキル基又はアミール基がハロゲン元素（但しハロゲン元素は塩素、臭素又はヨウ素である）、アルコキシ又はアミール基等で置換されたアルキル基又はアミール基である各種の第2級ホスフィン化合物、トリメチルホスフィン、トリエチルホスフィン、トリプロピルホスフィン、トリブチルホスフィン、トリオクチルホスフィン、トリフェニルホスフィン、メチル・ジエチルホスフィン、メチル・ジブチルホスフィン、メチル・ジフェニルホスフィン、エチル・ジフェニルホスフィン、ブチル・ジフェニルホスフィン、ジメチル・フェニルホスフィン、ジブチル・フェニルホスフィン、メチル・エチル・ブチルホスフィン、メチル・ブチル・オクチルホスフィン、メチル・エチル・フェニルホスフィン、エチル・ブチル・フェニルホスフィン、メチル・フェニル・トリルホスフィン及びそれらの異性体の如き各種の第3級ホスフィン、又はこれらアルキル基又はアミール基がハロゲン元素（但し、ハロゲン元素は塩

特開55-64551(3)

素、臭素又はヨウ素である）、アルコキシ又はアミール基等で置換されたアルキル基又はアミール基である各種の第3級ホスフィン化合物を例として挙げる事ができる。

本発明の実施に際してはベンゼン、トルエンの如き不活性溶媒の存在下又は不在下、常在又は加圧下、固分式、連続式のいずれかの方式でも容易に実施することができる。

反応温度は特に限定されるものではないがあまり高温にすると反応速度は遅くなるが、かえって脱炭酸反応が起って好ましくなく50〜150℃が好ましく本発明の目的を充分に通ずることができる。又本発明のアルキレンカーボネートとアルコールの比は特に限定されるものではないが、反応混合物からの分離回収の容易なこと及びグリコールエーテルの副生を抑えるために通常当量又はアルコールを過剰に用いるのが好ましく、アルキレンカーボネートとアルコールのモル比率は1:1乃至1:20が好ましい。

-7-

又、触媒の使用量は特に限定されないが、所望の反応速度を実現するために反応原料に対し0.5乃至20重量%用いることが好ましい。本発明により得られた反応混合物はそのまゝ又は濾過、遠心分離等により触媒を分離するか又は化学的に不活性化（分解を含む）した後、蒸留操作等により高純度の目的とするジアルキル炭酸エステルを容易に得ることができる。回収された未反応原料及び分離された触媒は循環使用できることはいふまでもない。以下実施例によって本発明を説明する。

実施例1.

300 ml のガラス製反応器にエチレンカーボネート30 g、ノルマルブタノール126 g、触媒としてトリフェニルホスフィン9 gを仕込み、120℃で5時間加熱した。反応混合物をガスクロマトグラフで分析した結果、ジノルマルブチルカーボネート39 gが生成し、これはエチレンカーボネートからの転化率65%に相

当する。又、脱炭酸した副生物であるエチレングリコールモノブチルエーテルは検出されなかった。

実施例2.

実施例1と同じ反応器にプロピレンカーボネート35 g、ノルマルブタノール127 g、触媒としてトリノルマルブチルホスフィン7 gを仕込み、120℃で5時間反応させた。反応混合物をガスクロマトグラフで分析した結果、ジノルマルブチルカーボネート35 gが生成し、これはプロピレンカーボネートからの転化率59%に相当する。又、プロピレングリコールモノブチルエーテルは検出されなかった。

実施例3.

内容積300 ml のステンレス製オートクレーブにエチレンカーボネート50 g、メタノール91 g、触媒としてメチル・ジフェニルホスフィン11 gを仕込み、加圧下120℃で5時間

-9-

-10-

反応させた。実施例 1 と同様に反応混合物を分析したところ、ジメチルカーボネート 3.2 g が生成し、これはエチレンカーボネートからの転化率 6.2 % に相当する。又、エチレングリコールモノメチルエーテルは、検出されなかった。

実施例 4.

実施例 3 と同じ反応器にプロピレンカーボネート 5.0 g、メタノール 7.8 g、触媒としてジフェニルホスフィン 9 g を仕込み、加圧下 120°C で 5 時間反応させた。実施例 1 と同様に反応混合物を分析したところ、ジメチルカーボネート 2.0 g が生成し、これはプロピレンカーボネートからの転化率 4.5 % に相当する。又、プロピレングリコールモノメチルエーテルは検出されなかった。

実施例 5.

実施例 3 と同じ反応器にエチレンカーボネート 4.0 g、エタノール 10.5 g、触媒としてト

特開昭 55-64551(4)

リフェニルホスフィン 1.2 g を仕込み、加圧下 120°C で 5 時間反応させた。実施例 1 と同様に反応混合物を分析したところ、ジエチルカーボネート 8.6 g が生成し、これはエチレンカーボネートからの転化率 6.7 % に相当する。又、エチレングリコールモノエチルエーテルは検出されなかった。

実施例 6.

実施例 3 と同じ反応器にプロピレンカーボネート 4.5 g、エタノール 10.2 g、触媒としてクロロジフェニルホスフィン 10 g を仕込み、加圧下 120°C で 5 時間反応させた。実施例 1 と同様に反応混合物を分析したところ、ジエチルカーボネート 2.5 g が生成し、これはプロピレンカーボネートからの転化率 4.8 % に相当する。又、プロピレングリコールモノエチルエーテルは検出されなかった。

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☒ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.